Evolution de la concentration en mercure dans les crevettes du fjord du Saguenay (Québec) au cours de la période 1970-83

D. Cossa et C. Desjardins

Centre Champlain des Sciences de la Mer,
Ministère des Pêches et des Océans,
C.P. 15500, 901 Cap Diamant,
Québec (Québec) G1K 7Y7

Janvier 1984

Rapport technique canadien sur l'hydrographie et les sciences océaniques
No 32

Canada

Rapport technique canadien sur l'hydrographie et les sciences océaniques

Ces rapports contiennent des renseignements scientifiques et techniques qui constituent une contribution aux connaissances actuelles mais que l'on ne trouve pas normalement dans les revues scientifiques. Le sujet est généralement rattaché aux programmes et intérêts du service des Sciences et Levés océaniques (SLO) du ministère des Pêches et des Océans.

Les rapports techniques peuvent être considérés comme des publications à part entière. Le titre exact figure au-dessus du résumé du chaque rapport. Les résumés des rapports seront publiés dans la revue Résumés des sciences aquatiques et halieutiques et les titres figureront dans l'index annuel des publications scientifiques et techniques du Ministère.

Les rapports techniques sont produits à l'échelon régional mais sont numérotés et placés dans l'index à l'échelon national. Les demandes de rapports seront satisfaites par l'établissement auteur dont le nom figure sur la couverture et la page de titre. Les rapports épuisés seront fournis contre rétribution par des agents commerciaux.

Les établissements des Sciences et Levés océaniques dans les régions et à l'administration centrale ont cessé de publier leurs diverses séries de rapports depuis décembre 1981. Vous trouverez dans l'index des publications du volume 38 du *Journal canadien des sciences halieutiques et aquatiques*, la liste de ces publications ainsi que le dernier numéro paru dans chaque catégorie. La nouvelle série a commencé avec la publication du Rapport n° 1 en janvier 1982.

Canadian Technical Report of Hydrography and Ocean Sciences

These reports contain scientific and technical information of a type that represents a contribution to existing knowledge but which is not normally found in the primary literature. The subject matter is generally related to programs and interests of the Ocean Science and Surveys (OSS) sector of the Department of Fisheries and Oceans.

Technical Reports may be cited as full publications. The correct citation appears above the abstract of each report. Each report will be abstracted in Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts. Reports are also listed in the Department's annual index to scientific and technical publications.

Technical Reports are produced regionally but are numbered and indexed nationally. Requests for individual reports will be fulfilled by the issuing establishment listed on the front cover and title page. Out of stock reports will be supplied for a fee by commercial agents.

Regional and headquarters establishments of Ocean Science and Surveys ceased publication of their various report series as of December 1981. A complete listing of these publications and the last number issued under each title are published in the *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, Volume 38: Index to Publications 1981. The current series began with Report Number 1 in January 1982.

Rapport technique canadien sur
l'hydrographie et les sciences océaniques
No 32

Janvier 1984

Evolution de la concentration en mercure dans les crevettes du fjord du Saguenay (Québec) au cours de la période 1970-1983

par

D. Cossa[1] et C. Desjardins[2]

[1] Centre Champlain des Sciences de la Mer, Ministère des Pêches et des Océans, C.P. 15 500, 901 Cap Diamant, Québec (Québec) G1K 7Y7

[2] Laboratoire Capitaine Bernier, Service de l'Inspection, Ministère des Pêches et des Océans, 1001 Pierre Dupuy, Longueuil (Québec) J4K 1A1

PREFACE

Ce rapport constitue le premier volet d'une étude sur l'évolution de la contamination par le mercure dans le fjord du Saguenay menée par le Centre Champlain des Sciences de la Mer. Deux autres rapports, l'un portant sur les eaux, l'autre sur les sédiments du Fjord, seront publiés en 1984.

On devra référer à cette publication comme suit:

Cossa, D. et C. Desjardins. 1984. Evolution de la concentration en mercure dans les crevettes du fjord du Saguenay (Québec) au cours de la période 1979-1983. Rapp. Techn. Can. Hydrogr. Sci. océan. no 32. 8 p.

TABLE DES MATIERES

	Page
LISTE DES FIGURES	iv
LISTE DES TABLEAUX	iv
RESUME	v
ABSTRACT	v
INTRODUCTION	1
METHODES	1
RESULTATS	2
RECOMMANDATIONS	3
REMERCIEMENTS	3
REFERENCES	3

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1	Fjord du Saguenay. Emplacement des stations de capture de crevettes dans le bassin intérieur. 1: Anse aux Cailles; 2: Anse aux Sables; 3: Ste-Rose-du-Nord; 4: Anse aux Erables; 5: St-Basile-du-Tableau	5
Figure 2	Evolution de la concentration en mercure dans la partie comestible de la crevette de 1970 à 1983	6

LISTE DES TABLEAUX

		Page
Tableau 1	Concentrations en mercure total mesurées dans la partie comestible de la crevette du bassin intérieur du fjord du Saguenay	7
Tableau 2	Concentrations extrêmes en mercure total mesurées dans la partie comestible de crevettes provenant du golfe du Saint-Laurent, du fjord du Saguenay et de différentes régions non soumises directement à une source identifiée de contamination	8

RESUME

Des effluents industriels chargés de mercure ont, jusqu'en 1976, été rejetés dans le fjord du Saguenay. Les concentrations en mercure dans la partie comestible de crevettes (Pandalus borealis) pêchées dans le Fjord ont été mesurées depuis 1970. A cette époque, elles étaient d'environ 10 $\mu g.g^{-1}$ (poids humide), c'est-à-dire deux ordres de grandeur plus élevées que celles trouvées chez la même espèce de crevettes provenant du golfe du Saint-Laurent. Entre 1970 et 1983, on observe une décroissance de la concentration d'un facteur vingt. Cette évolution est parallèle à la diminution des rejets de mercure survenue au début des années '70 et leur arrêt lors de la fermeture de l'usine polluante en 1976. Cependant, en 1983, les crevettes contiennent encore des teneurs en mercure supérieures à la valeur "naturelle". Ce fait semble résulter de la persistance, même après la cessation des rejets de mercure, d'une contamination de l'habitat de ce crustacé.

ABSTRACT

Industrial wastes containing mercury were discharged into the Saguenay Fjord until 1976. Since 1970, mercury concentrations in the edible part of shrimps (Pandalus borealis) from the Fjord have been monitored. In 1970, the concentrations were around 10 $\mu g.g^{-1}$ (wet weight), i.e. two orders of magnitude higher than the concentrations found in the same species collected from the Gulf of St. Lawrence. The mercury concentrations have decreased by a factor of twenty since 1970. This variation is parallel with a decrease in the discharge of mercury which started in the early 1970's and was completed when the polluting plant was closed in 1976. Mercury contents in shrimps collected in 1983 are still above the "natural" level. This remaining contamination is probably due to the persistency of the mercury contamination in shrimp habitat, even after the termination of the mercury discharge into the Fjord.

INTRODUCTION

Suite à la constatation de l'existence de teneurs en mercure anormalement élevées chez les crevettes du fjord du Saguenay, la mise sur le marché de ce crustacé y était interdite en 1971. Depuis, plusieurs études ont montré que l'usine de production de soude caustique du complexe industriel d'Arvida était la source majeure de mercure dans cette région (Loring et Bewers, 1978; Smith et Loring, 1981; Barbeau et al., 1981). Au début des années '70, des mesures de contrôle des rejets ont été prises pour limiter les pertes de mercure et, en 1976, l'usine en question cessait toute activité.

Le présent rapport a pour objet de décrire l'évolution temporelle de la teneur en mercure dans la partie comestible de la crevette et d'examiner dans quelle mesure cette évolution est reliée aux variations d'activité de la principale industrie polluante.

METHODES

Prélèvement

Des crevettes (Pandalus borealis) de 11 à 13 cm de longueur totale ont été récoltées de 1970 à 1983 à différentes stations dans le grand bassin, ou bassin occidental, du fjord du Saguenay (Fig. 1). Les pêches ont été effectuées au moyen de casiers posés sur le fond. Les crevettes étaient immédiatement congelées après leur capture.

Préparation des échantillons

Seule la partie comestible de la crevette, c'est-à-dire l'abdomen dépouillé de son exosquelette, est utilisée. La chair de crevette est homogénéisée à trois reprises dans un broyeur doté d'une grille dont les orifices sont de 3 mm de diamètre. L'homogénat ainsi obtenu est entreposé à -4°C dans des récipients en matière plastique.

Dosage du mercure

La méthode utilisée est dérivée de celle initialement décrite par Hatch et Ott (1968), automatisée par Amstrong et Uthe (1971) et décrite dans le rapport du Comité de normalisation (1979). L'homogénat de crevettes est minéralisé par un mélange sulfonitrique concentré maintenu à 60°C pendant au moins 2 heures. Après refroidissement, on y ajoute un excès d'une solution de permanganate de potassium à 6% (p/v). Le minéralisat est laissé à la température ambiante, un minimum de 2 heures, habituellement 12, puis l'excès d'oxydant est neutralisé par une solution de 2,8% (p/v) d'hydroxylamine. L'échantillon, dilué de façon appropriée, est alors introduit dans un auto-analyseur de type Technicon^R et mélangé à une solution mixte de chlorure stanneux/hydroxylamine qui réduit le mercure. Les vapeurs de mercure ainsi produites sont aspirées dans la cellule d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (LDC, modèle 1235). Les concentrations sont calculées au moyen d'une courbe d'étalonnage préparée à partir de solutions de standards aqueux de mercure.

Précision, exactitude et limite de détection

Le laboratoire Capitaine Bernier maintient un strict contrôle sur la qualité de ses résultats analytiques selon les protocoles décrits par Garfield et Palmer (1980). Des contrôles hebdomadaires ont permis d'établir la précision à 11% pour des concentrations de mercure de 0,15 $\mu g.g^{-1}$ et de 7% pour 0,95 $\mu g.g^{-1}$ (poids humide). En ce qui concerne l'exactitude, le laboratoire procède hebdomadairement à l'analyse d'échantillons

de concentration certifiée du Bureau National des Standards des Etats-Unis (Washington D.C.) et de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (Vienne, Autriche). Par sa participation à diverses études collaboratives, telle que celle du ministère des Pêches et des Océans (Programme d'assurance de la qualité) coordonné par l'Institut des Eaux douces (Winnipeg), l'exactitude des valeurs produites a été établie, après 131 analyses d'échantillons-contrôles répartis sur 11 ans, à 10% pour des concentrations en mercure variant de 0,2 à 1,3 $\mu g.g^{-1}$. La limite de détection de la méthode est de 0,01 $\mu g.g^{-1}$ (poids humide).

RESULTATS

Les résultats sont exprimés en µg de mercure par g de chair comestible (poids humide). A titre indicatif, signalons que le type de tissu analysé contient de 80 à 90% d'eau et représente environ 25% de la masse totale des tissus de la crevette. Des dosages de mercure, effectués à la fois sur la partie comestible et le reste des tissus de crevettes pêchées dans le Fjord, indiquent que les tissus comestibles contiennent de 30 à 50% de la quantité totale de mercure accumulé par ce crustacé et que le métal est principalement présent sous forme méthylée.

La figure 2 résume les principaux résultats de cette étude. Sur ce graphique, chaque point représente la moyenne des valeurs obtenues à chaque station lors de chaque échantillonnage. Les données utilisées dans ces calculs sont consignées au tableau 1. Les moyennes des années 1970 et 1978 ont été calculées à partir d'analyses effectuées respectivement par la compagnie Beak Consultants Limitée et l'Institut national de la Recherche scientifique (INRS-océanologie). Les autres résultats sont issus d'analyses effectuées au Laboratoire Capitaine Bernier du ministère des Pêches et des Océans.

Le fait saillant de ces résultats est la diminution des concentrations en mercure de plus de vingt fois entre 1970 et 1983. Cette diminution est de type exponentiel comme le montre la courbe de régression qui décrit de façon significative l'évolution temporelle de la concentration en mercure: $(Hg) = e^{203,8-0,1029t}$ ($r = -0,96$).
Ainsi, la diminution de rejets de mercure au début des années '70 et leur arrêt lors de la fermeture de l'usine de soude d'Arvida en mai 1976 ont eu un effet direct sur l'évolution des concentrations en mercure chez les crevettes qui, dès 1982, approchaient la norme canadienne d'acceptabilité pour la consommation humaine (0,5 $\mu g.g^{-1}$, poids humide).

Toutefois, les teneurs en mercure des crevettes pêchées dans le Fjord en 1983 sont toujours plus élevées que celles mesurées chez des crevettes de même genre et de taille semblable pêchées dans le golfe du Saint-Laurent, ainsi que celles de crevettes provenant de régions non soumises à l'influence directe d'une source de pollution identifiée (Tableau 2). On peut donc en conclure que ces crustacés ont encore, en 1983, un contenu en mercure supérieur à la valeur "naturelle", c'est-à-dire celle qu'ils auraient si leur habitat n'avait pas subi de contamination.

L'existence en 1983 de concentrations anormalement élevées peut soit résulter de la persistance dans la chair des crevettes du mercure accumulé les années précédant leur capture soit refléter une contamination du milieu ambiant plus faible mais encore présente malgré la fermeture définitive de l'usine polluante. Les teneurs en mercure dans les crevettes nées après 1976 devraient nous renseigner à ce sujet. Les crevettes examinées dans cette étude mesurent de 11 à 13 cm, longueur qui correspondent à un âge minimum de 5 ans d'après les estimations de croissance effectuées dans des milieux de température aussi basse que celles des eaux profondes du Fjord (0,5 à 2,5°C) (Balsiger, 1981). Les crevettes pêchées en juin 1983 seraient donc nées après la fermeture de l'usine de soude. Elles contiennent pourtant des niveaux de

mercure de l'ordre de 0,5 $\mu g.g^{-1}$ (poids humide). Il est donc probable que l'habitat de la crevette, c'est-à-dire la masse d'eau profonde (soit les 50 derniers mètres environ) et/ou les sédiments de surface sur lesquels viennent se nourrir les crevettes, soit resté contaminé par le mercure après 1976.

Les concentrations en mercure dans les eaux profondes du Fjord ont été mesurées suite aux campagnes d'échantillonnage du Centre Champlain des Sciences de la Mer effectuées en 1979 et 1983. Les résultats indiquent que ces concentrations ne sont pas significativement différentes de celles mesurées dans les eaux de l'estuaire maritime du Saint-Laurent, qui elles-mêmes sont proches de teneurs océaniques (Gobeil et al., 1984). Par contre, les concentrations en mercure dans les sédiments superficiels (les 2 premiers centimètres) du bassin intérieur du Fjord sont, en 1983, encore 10 fois supérieures au niveau naturel. De plus, cet enrichissement en mercure ne semble pas avoir varié depuis 1978 (Gobeil et Cossa, en préparation).

RECOMMANDATIONS

D'un point de vue pratique, la conclusion principale de ce rapport réside dans la constatation selon laquelle les teneurs en mercure dans la partie comestible de la crevette du fjord du Saguenay se rapprochent, depuis 1982, de la norme canadienne d'acceptabilité pour la mise en marché. Cependant, avant d'en venir à une exploitation normale du stock de crevettes, il convient de continuer à suivre annuellement l'évolution de leur concentration en mercure afin de vérifier si la tendance à la diminution observée se confirme. Il faut aussi contrôler l'évolution de la contamination de l'habitat de la crevette en particulier celle des sédiments en raison des quantités considérables de mercure qui s'y trouvent accumulées (Loring et Bewers, 1978). Enfin, signalons que la remise en suspension par des engins de pêche, par exemple, des sédiments contaminés du Fjord, pourrait avoir pour conséquence une augmentation de la biodisponibilité du mercure dans l'environnement.

REMERCIEMENTS

Nous remercions M. Fernand Durand qui a effectué la plupart des pêches de crevettes utilisées dans ce rapport, ainsi que MM. J. Fréchette et S. Labonté qui nous ont fait profiter de leurs connaissances sur la biologie de la crevette. La préparation des échantillons et les analyses ont été effectuées par P. Arpin, B. Blouin, F. Brunet, J. Langis, G. Leblanc, S. Leblanc et R. Maltais.

REFERENCES

Amstrong, F.A.J. et J.F. Uthe. 1971. Semi-automated determination of mercury in animal tissue. At. Absorpt. Newsl. 10: 101.

Balsiger, J.W. 1981. A Review of Pandalid Shrimp Fisheries in the Northern Hemisphere. pp. 7-35. In: Proceedings of the International Pandalid Shrimp Symposium (T. Frady, editor); February 13-15, 1979, Kodiak, Alaska, U.S.A. Sea Grant Report 81-3 ,University of Alaska. 519 p.

Barbeau, C., R. Bougie et J.E. Côté. 1981. Temporal and spatial variations of mercury, lead, zinc, and copper in sediments of the Saguenay fjord. Can. J. Earth Sci. 18: 1065-1074.

Comité de normalisation des méthodes d'analyse. 1979. Les méthodes d'analyse du mercure dans l'eau, les sédiments, les boues, les sols, les milieux biologiques, l'air et les hydrocarbures. Rapport BEST-79-13. Gouvernement du Québec. Service de protection de l'environnement. Editeur officiel du Québec. 204 p.

Eftekhari, M. 1975. Teneur en mercure de quelques crevettes du golfe Persique. Science Pêche. Bull. Inst. Pêches marit. 250: 9-10.

Garfield, F. et N. Palmer. 1980. Optimizing chemical laboratory performance through the application of Quality Assurance Principles. Proceedings of a Symposium of A.O.A.C. 94th Annual meeting, Washington, D.C.

Gobeil, C., D. Cossa et J. Piuze. 1984. Niveaux de mercure dans les eaux du Fjord du Saguenay en octobre 1979 et septembre 1983. Rapp. Techr. Can. Hydrogr. Sci. Océan. (sous presse).

Johnson, D.L. et R.S. Braman. 1975. The speciation of arsenic and the content of germanium and mercury in members of the pelagic Sargassum community. Deep Sea Res. 22: 503-507.

Loring, D.H. et J.M. Bevers. 1978. Geochemical mass balances for mercury in a canadian fjord. Chem. geol. 22: 309-330.

Smith, J.N. et D.H. Loring. 1981. Geochronology of mercury pollution in the sediments of the Saguenay Fjord, Quebec. Environ. Sci. Technol. 15: 944-951.

Tuncel, G., G. Ramelow et T.I. Balkas. 1980. Mercury in water, organisms and sediments from a section of the Turkish Mediterranean Coast. Mar. Pollut. Bull. 11: 18-22.

Won, J.H. 1973. The concentration of mercury, cadmium, lead and copper in fish and shellfish of Korea. Bull. Korean Fish. Soc. 6: 1-19.

Yanni, S. et K. Sachs. 1978. Mercury compounds in some eastern Mediterranean fishes, invertebrates and their habitats. Environ. Res. 16: 408-418.

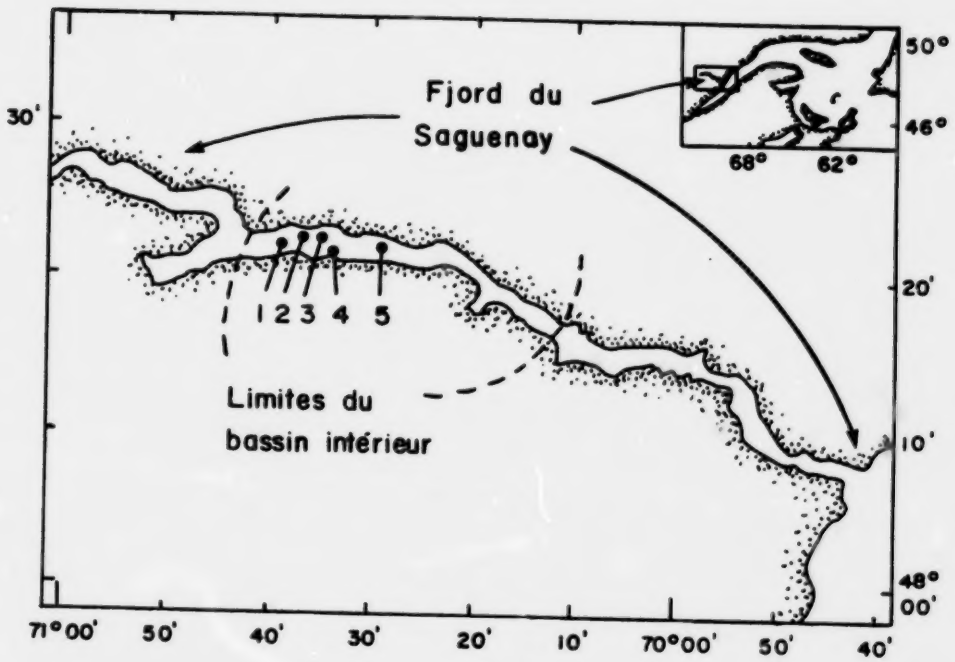

Figure 1 Fjord du Saguenay. Emplacement des stations de capture de crevettes dans le bassin intérieur. 1: Anse aux Cailles; 2: Anse aux Sables; 3: Ste-Rose-du-Nord; 4: Anse aux Erables; 5: St-Basile-du-Tableau.

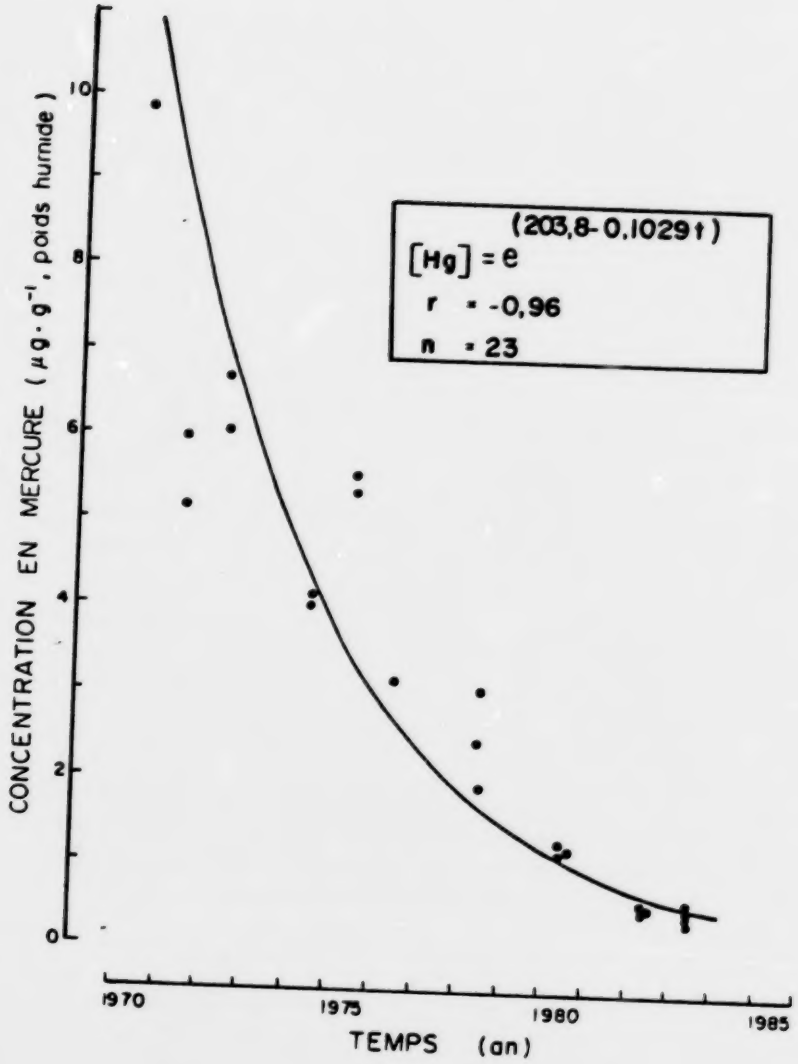

Figure 2 Evolution de la concentration en mercure dans la partie comestible de la crevette de 1970 à 1983.

Tableau 1. Concentrations en mercure total dans la partie comestible de la crevette du bassin intérieur du fjord du Saguenay.

ANNEE	STATION	CONCENTRATION EN MERCURE ($\mu g \cdot g^{-1}$, poids humide)
1970	St-Basile-du-Tableau	8,2; 10,4; 14,6; 6,1 17,5; 9,7; 12,0; 17,5; 4,3; 6,7 6,0; 8,2; 8,5; 8,9; 9,5
1971	Ste-Rose-du-Nord	5,14
	Anse aux Erables	5,62; 4,87; 5,75; 7,63
1972	Ste-Rose-du-Nord	7,06; 5,83; 6,10; 5,14
	Anse aux Erables	6,47; 7,08; 6,42; 6,89
1974	Ste-Rose-du-Nord	4,01; 4,00
	Anse aux Erables	4,35; 3,75; 4,15; 4,35; 3,84
1975	Ste-Rose-du-Nord	5,36
	Anse aux Erables	5,85; 5,54; 5,23; 5,47
1976	Bassin intérieur, station non précisée	3,17
1978	Ste-Rose-du-Nord	1,87; 2,14; 1,63
	Anse aux Erables	1,52; 2,59; 3,13
	St-Basile-du-Tableau	2,98, 4,65; 1,57
1980	Ste-Rose-du-Nord	1,15
	Anse aux Erables	1,18
	St-Basile-du-Tableau	1,15
1982	Ste-Rose-du-Nord	0,56
	Anse aux Erables	0,44
	St-Basile-du-Tableau	0,54
1983	Anse aux Cailles	0,45
	Anse aux Sables	0,56
	Anse aux Erables	0,41
	St-Basile-du-Tableau	0,33

Tableau 2. Concentrations extrêmes en mercure total mesurées dans la partie comestible de crevettes provenant du golfe du Saint-Laurent, du fjord du Saguenay et de différentes régions non soumises directement à une source identifiée de contamination.

REGION	CONCENTRATIONS EXTREMES ($\mu g.g^{-1}$, poids humide)	REFERENCE
Méditerranée	0,06 - 0,18	Yanni et Sachs, 1978
Méditerranée	(0,02 - 0,07)	Tuncel et al., 1980
Golfe persique	(0,01 - 0,02)	Eftekhari, 1975
Golfe du Mexique	(0,05 - 0,15)	Johnson et Braman, 1975
Mer Jaune	0,08 - 0,17	Won, 1973
Golfe du Saint-Laurent (1970-1983)	0,06 - 0,23	Données du laboratoire Capitaine Bernier
Fjord du Saguenay (1983)	0,33 - 0,56	Etude présente

Entre parenthèses: Données traduites en $\mu g.g^{-1}$ de chair humide comestible.

POOR

QUALITY

ORIGINAL